

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171827

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
C 0 1 B	25/45		C 0 1 B	25/45
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-350114

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いるリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池に良好な電池特性を実現でき且つ低コストで製造可能な新たなリチウム含有正極活物質と、それを使用した優れた電池特性と経済性を有するリチウム二次電池とを提供する。

【解決手段】 リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極の活物質として組成式  $Li_xFe_2PO_4$  (式中、 $0 < x \leq 1.0$ ) で表されるリチウム鉄複合リン酸塩を使用する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表されるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極が組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に優れた電池特性を実現でき且つ低コストのリチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型軽量化、ポータブル化にともない、軽量で高容量の二次電池が求められるようになっており、その開発が進められている。その中でも、リチウム二次電池は、従来から使用されているニッケル-カドミウム二次電池や鉛二次電池に比較して、軽量であり、エネルギー密度が高く、また、毒性の高いカドミウムや鉛などの汚染物質を含まないために低公害の電池を実現できるために活発に研究が進められている。

【0003】ところで、リチウム二次電池の製造する場合、正極活物質あるいは負極活物質のどちらか一方又は両方に、電気化学的に放出可能なリチウムを金属状態あるいは化合物の状態として含有させておく必要がある。

【0004】負極活物質にリチウムを含むリチウム二次電池の例としては、負極にリチウム金属をそのまま用いるリチウム金属二次電池が知られている。この電池においては正極として、通常、リチウムを含有しない酸化バナジウム、硫化モリブデン等が用いられている。このようなリチウム金属二次電池は、充電する際に負極にリチウム金属の偏析が生じ、内部短絡を生じ易く、サイクル寿命が短い等の問題を含んでいる。また、リチウム金属の偏析を防止するために、負極にアルミニウムとリチウムの合金を用いることも行われているが、リチウムの吸収、放出の繰り返しに伴って合金構造が崩壊し、サイクル寿命が短いという問題がある。

【0005】一方、正極活物質にリチウムを含むリチウム二次電池の例としては、放電電圧を高め、サイクル特性も向上させることのできる $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムと遷移金属との複合酸化物（以下、リチウム複合酸化物と略称する。）を正極活物質として使用するリチウムイオン二次電池が知られている。この電池においては、負極にリチウム金属を用いずに、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収、放出できる炭素質材料を負極としているために、リチウム金属の偏析による内

部短絡等の問題がなく、更にリチウム金属に近い卑電位において大量のリチウムイオンを可逆的に吸収、放出できるために高エネルギー密度でサイクル寿命の長いリチウム二次電池となる。従って、現在ではリチウムイオン二次電池の方が主流となっている。

【0006】なお、リチウム金属二次電池の充放電特性やサイクル特性を向上させるために、その正極活物質として、リチウムイオン二次電池において使用されているリチウム複合酸化物を使用することも試みられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などのリチウム複合酸化物は製造コストが高く、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池等）の製造コストの低減の障害となっていた。

【0008】本発明は、以上の従来の技術の問題点を解決しようとするものであり、リチウム二次電池に良好な電池特性（充放電特性等）を実現でき且つ低コストで製造可能な新たなリチウム含有正極活物質を提供し、及びそれを使用して優れた電池特性と経済性を有するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、正極活物質としてリチウムと鉄との複合リン塩を使用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表されるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】また、本発明は、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極が組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、上述のようにリチウムと鉄との複合リン酸塩であり組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される。この組成式中の $\text{Li}$ は、電気化学的に放出することが可能であり且つ吸収も可逆的に可能となっている。また、コバルトなどの高価な金属を含有せず、後述するように簡便な操作により製造することができるので、従来のリチウム複合酸化物に比べ非常に低くなっている。従って、本発明の正極活物質は、比較的高電位の安定な作動電位を有し、しかも優れた放電特性やサイクル特性等の電池特性を有するリチウム二次電池を低コストで提供することを可能とする。

【0014】本発明のリチウム二次電池用正極活物質の組成式中の $x$ に関し、正極活物質中から可逆的に放出、吸収可能な $\text{Li}$ の量は化学量論的に最大 $x=1.0$ である。従って、 $x$ の範囲は $0 < x \leq 1.0$ となるが、 $x$ の値は電池容量に比例するため、できる限り1に近い値が好ましく、少なくとも0.5以上（即ち $0.5 \leq x \leq 1.0$ ）であることがより好ましい。

【0015】本発明で正極活物質として使用する $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ は、種々の方法により製造することができるが、例えば、リン酸第一鉄とリン酸水素アンモニウムとリチウム炭酸塩とを混合して焼成することにより製造することができる。具体的には、リン酸第一鉄8水和物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）とリン酸水素アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）と炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）とを、所定比率で混合した後に窒素雰囲気下で焼成することにより製造することができる。

【0016】次に、上述のリチウム二次電池用正極活物質を使用した本発明のリチウム二次電池について説明する。

【0017】本発明のリチウム二次電池は、リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液とを備えており、その正極の活物質として $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）を使用する。

【0018】なお、正極を構成するに際しては、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0019】リチウムを電気化学的且つ可逆的に吸収及び放出できる材料からなる負極としては、リチウム金属；リチウム合金；アルミニウム金属等のリチウムと合金化可能金属；熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料；チタン酸化物類、タングステン酸化物類、モリブデン酸化物類、ニオブ酸化物類、バナジウム酸化物類等の金属酸化物；硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等の金属カルコゲナイド；リチウム鉄窒化物等の金属窒化物などを挙げることができる。中でも、負極としては、リチウムのデンドライドを形成させない、従来のリチウムイオン二次電池において使用されている炭素質材料を好ましく使用することができる。

【0020】非水電解液としては、従来の非水系リチウム二次電池と同様のものを使用することができる。即ち、非水電解液の非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、1、2ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルー1、3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、

酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、又はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネートを使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0021】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

【0022】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0023】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として組成式 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $0 < x \leq 1.0$ ）で表される化合物を使用するが、この正極活物質は工業的に容易に得られ、また、主たる構成元素が鉄であるため安価に得られるので、優れた経済性を有する。

【0024】更に、リチウム鉄複合リン酸塩である正極活物質を使用したリチウム二次電池は、正極活物質内に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収できるリチウムを含んでいるため、デンドライドを形成するような金属リチウムを用いずに、負極として炭素質材料等を使用してリチウムイオン二次電池に構成することができる。従って、サイクル寿命が長く、急速充電、低速放電も可能となる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0026】実施例1

（正極活物質の合成）リン酸第一鉄8水和物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）とリン酸水素アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）と炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）とを、モル比で2：2：3となるように混合し、窒素雰囲気下で800℃で20時間焼成することにより正極活物質として $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ （式中、 $x=1.0$ ）を調製した。この化合物の粉末X線（ $\text{CuK}\alpha$ 線）回折パターンを図1に示す。

【0027】（正極の作製）得られた正極活物質80重量%、導電剤としてカーボンブラック15重量%及び結着剤としてフッ素樹脂粉末5重量%を乳鉢で十分に混合し、その混合物を直径16mmのアルミ網上にディスク状に加圧成型することにより正極板を作製した。

【0028】（リチウム二次電池の作製）図2のコイン型電池（外径20.0mm、厚さ2.5mm）を次によ

うに作製した。

【0029】リチウム圧延板を打ち抜いた負極1と、上述の正極板からなる正極2とを、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（1：1（体積比））に $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの割合で溶解させた電解液を含浸させたポリプロピレン不織布からなるセパレータ3を介し、それぞれ負極電池缶4及び正極電池缶5に収納し、封口ガスケット6をかしめることによりリチウム二次電池を作製した。

#### 【0030】実施例2

負極1として、カーボン（フリフリルアルコールを焼成して得られた難黒鉛化カーボン）とフッ素樹脂粉末を重量比9：1に混合し、この混合物を実施例1の正極の作製操作に準じて直径16mmのSUS網上にディスク状に加圧成形したものを使用する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

#### 【0031】実施例3

負極1として、二酸化チタン粉末（ $\text{TiO}_2$ 、アナターゼ型）とカーボンとフッ素樹脂粉末とを重量比80：15：5で混合し、この混合物を実施例1の正極の作製操作に準じて直径16mmのSUS網上にディスク状に加圧成形したものを使用する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0032】（電池特性試験）得られた各実施例の電池の放電特性を、定電流（ $0.5\text{mA}/\text{cm}_2$ ）で充放電させるといふ充放電サイクルを繰り返すことにより測定した。

【0033】実施例1の電池の充放電特性図を図3に示す。図3から、実施例1の電池が約3.5V～3.0V付近に平坦な作動電圧を有しており、可逆的に充放電が可能であり、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0034】実施例2の電池の充放電特性を図4に示す。図4から、正極活物質中に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収が可能なリチウムが存在する実施例2の電池が、リチウムを含まないカーボン負極を用いているにも関わらず、いわゆるリチウムイオン二次電池タイプの電池として作動していることがわかる。

【0035】なお、実施例2の電池は、実施例1の電池

に比べて作動電圧が若干ではあるが、時間の経過に従って徐々に低下する特性を有している。これは、負極として結晶化度の低い難黒鉛化カーボンを使用したためと考えられる。グラファイトなどの結晶性の高い炭素質材料を負極として使用することにより、安定な放電特性を示すことが期待できる。

【0036】実施例3の電池の充放電特性を図5に示す。図5から、正極活物質中に電気化学的に且つ可逆的に放出、吸収が可能なリチウムが存在する実施例3の電池が、リチウムを含まない二酸化チタンを負極として使用しているためにリチウムイオン二次電池として作動していることがわかる。また、負極に用いた二酸化チタンはリチウム金属に対して約1.7Vの電極電位を示すため、それを $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$ と組み合わせて使用した実施例3の電池は、図5に示されるように、約1.8Vの安定した作動電圧を示した。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、電池特性及び経済性の両面に優れたリチウム二次電池を得ることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製した正極活物質の粉末X線回折パターン図である。

【図2】実施例で作製したリチウム二次電池の断面図である。

【図3】実施例1のリチウム二次電池の充放電特性図である。

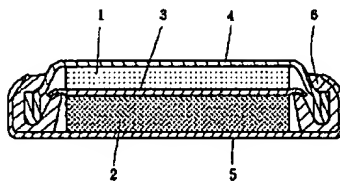
【図4】実施例2のリチウム二次電池の充放電特性図である。

【図5】実施例3のリチウム二次電池の充放電特性図である。

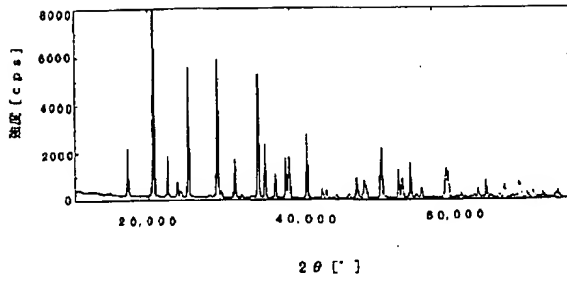
#### 【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 封口ガスケット

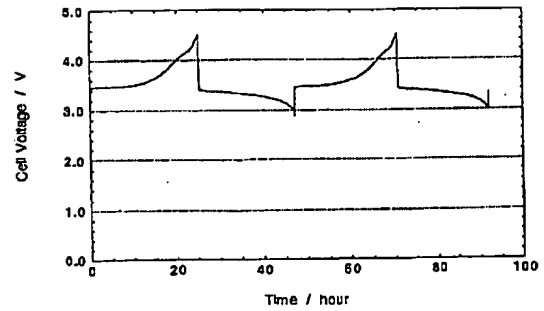
【図2】



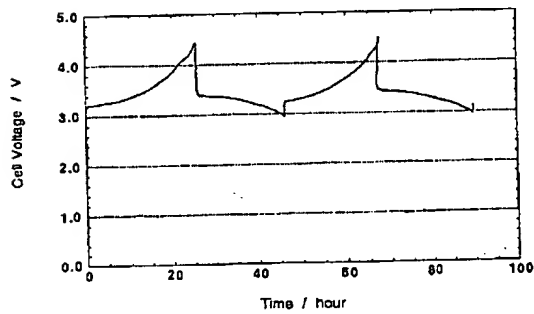
【図1】



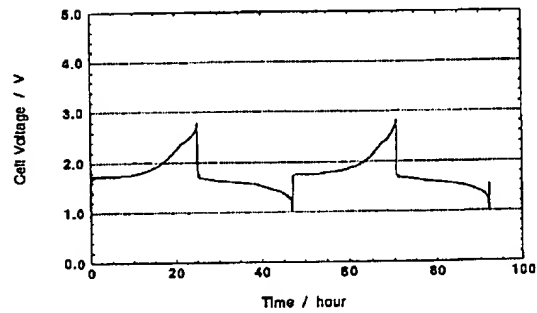
【図3】



【図4】



【図5】



TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
- (12) Unexamined Patent Gazette (A)
- (11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. **9-171827**
- (43) Disclosure Date: June 30, 1997

	Class.	Internal Office		Technical
(51) <u>Int. Cl.</u> <sup>6</sup>	<u>Symbols</u>	<u>Registr. Nos.</u>	<u>FI</u>	<u>Classification Field</u>
	H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	
	C 01 B 25/45		C 01 B 25/45	
	H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C
	10/40		10/40	Z

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Claims: 2 FD

(Total of 5 pages [in original])

- (21) Application No.: 7-350114
- (22) Filing Date: December 21, 1995
- (71) Applicant: 000002185 (Sony Corp.)
- (72) Inventor: Koichiro Hikuma
- (74) Agent: Noboru Tajime, Patent Attorney (and one other)

---

(54) [Title of the Invention] **Positive Electrode Active Material for Lithium Secondary Cell, and Lithium secondary Cell Featuring Same<sup>1</sup>**

(57) [Summary]

[Object] To provide a novel lithium-containing positive electrode active material that can endow a lithium secondary cell with adequate cell characteristics and can be fabricated at a low cost, and to provide a highly economical lithium secondary cell that has excellent cell characteristics and is obtained using this material.

[Means of Achievement] A lithium secondary cell, comprising a negative electrode composed of a material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium, a positive electrode, and a liquid electrolyte obtained by dissolving an electrolytic substance in a nonaqueous solvent, wherein a complex lithium/iron phosphate expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ) is used as the active material for the positive electrode.

[Claims]

[Claim 1] A positive electrode active material for a lithium secondary cell, expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ).

[Claim 2] A lithium secondary cell, comprising a negative electrode composed of a material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium, a positive electrode, and a liquid electrolyte obtained by dissolving an electrolytic substance in a nonaqueous solvent, wherein said lithium secondary cell is characterized in that the positive electrode contains a positive electrode active material expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ).

---

<sup>1</sup> Translator's note: The corrections appended at the end of the original document have been incorporated into the translation.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of the Invention] The present invention relates to a low-cost positive electrode active material for a lithium secondary cell capable of endowing a lithium secondary cell with excellent cell characteristics, and to a lithium secondary cell obtained using this material.

[0002]

[Prior Art] The recent reduction in the size and weight of electronic devices and the switch to portability have created a need for lightweight, high-capacity secondary cells, and development work is currently being done in this field. Among such devices, lithium secondary cells are researched particularly actively because they are lighter and have a higher energy density than the conventionally employed nickel-cadmium secondary cells or lead secondary cells. Another advantage of lithium cells is that they are devoid of highly toxic contaminants such as cadmium and lead, and hence have low environmental impact.

[0003] To fabricate a lithium secondary cell, it is necessary to add electrochemically releasable lithium in metal or compound form to the positive electrode active material and/or negative electrode active material.

[0004] Lithium metal secondary cells in which lithium metal is directly used for the negative electrode are known as examples of lithium secondary cells containing lithium in their negative electrode active material. In these cells, lithium-free barium oxide, molybdenum sulfide, or the like is commonly used as the positive electrode. In such lithium metal secondary cells, the lithium metal in the negative electrode segregates during charging, internal shorting tends to occur, the cycle life is reduced, and other problems are encountered. Although alloys of aluminum and lithium are used for the negative electrode in order to prevent such lithium metal segregation, this approach is flawed because the metal structure collapses and the cycle life is reduced with repeated cycles of lithium absorption and release.



[0005] Lithium ion secondary cells in which  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and other complex oxides of lithium and transition metals (hereinafter abbreviated as "lithium complex oxides") are used as the positive electrode active materials capable of raising the discharge voltage and improving cycle characteristics are also known as examples of lithium secondary cells with lithium-containing positive electrode active materials. In such cells, using lithium metal for the negative electrode is forgone in favor of using a carbonaceous material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium for the negative electrode, making it possible to prevent, among other things, internal shorting from occurring as a result of lithium metal segregation. In addition, the resulting lithium secondary cells have high energy density and extended cycle life because large amounts of lithium ions can be reversibly absorbed and released at a base potential close to that of lithium metal. Consequently, lithium ion secondary cells constitute the major portion of currently used cells.

[0006] Attempts have also been made to use lithium complex oxides, normally employed in lithium ion secondary cells, as positive electrode active materials designed to improve the charge-discharge characteristics or cycle characteristics of lithium metal secondary cells.

[0007]

[Problems Which the Invention Is Intended to Solve] However,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and other lithium complex oxides are expensive to produce and represent an obstacle to reducing the manufacturing costs of lithium secondary cells (lithium metal secondary cells, lithium ion secondary cells, and the like).

[0008] An object of the present invention, which was perfected in order to overcome the shortcomings of the prior art, is to provide a novel lithium-containing positive electrode active material that can endow a lithium secondary cell with adequate cell characteristics (charge-discharge characteristics and the like) and can be fabricated at a low cost, and to provide a highly economical lithium secondary cell that has excellent cell characteristics and is obtained using this material.

[0009]

[Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems] The inventors perfected the present invention upon discovering that the stated object can be attained by the use of a complex phosphorus salt<sup>2</sup> of lithium and iron as a positive electrode active material.

[0010] Specifically, the present invention provides a positive electrode active material for a lithium secondary cell expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ).

[0011] The present invention also provides a lithium secondary cell comprising a negative electrode composed of a material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium, a positive electrode, and a liquid electrolyte obtained by dissolving an electrolytic substance in a nonaqueous solvent, wherein this lithium secondary cell is characterized in that the positive electrode contains a positive electrode active material expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ).

[0012]

[Embodiments of the Invention] The present invention will now be described in detail.

[0013] The inventive positive electrode active material for a lithium secondary cell is a complex lithium/iron phosphate expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ), as described above. The Li in the compositional formula can be electrochemically released and reversibly absorbed. This active material is much less expensive than a conventional lithium complex oxide because it is free of cobalt or other expensive metals and can be produced using simple procedures, as described below. The positive electrode active material of the present invention can therefore reduce the cost of producing a lithium secondary cell that has a comparatively high and stable operating potential and possesses excellent cell characteristics such as discharge characteristics and cycle characteristics.

---

<sup>2</sup> Translator's note: Referred to as "phosphate" elsewhere in the document.

[0014] The value of  $x$  in the compositional formula of the inventive positive electrode active material for a lithium secondary cell is such that the amount in which Li is reversibly released from the positive electrode active material and is absorbed by the material has a stoichiometric maximum at  $x = 1.0$ . Consequently, the range for  $x$  is  $0 < x \leq 1.0$ , but because it is proportional to cell capacity, the  $x$ -value should be as close to 1 as possible, and preferably 0.5 or greater (that is,  $0.5 < x \leq 1.0$ ).

[0015] The  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  used as a positive electrode active material in accordance with the present invention can be produced by a variety of methods. An example is a method in which ferrous phosphate, ammonium hydrogen phosphate, and lithium carbonate are mixed and baked. According to a specific example, ferrous phosphate octahydrate ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), ammonium hydrogen phosphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) are first mixed in a prescribed proportion and are then baked in a nitrogen atmosphere.

[0016] Following is a description of a lithium secondary cell obtained using the above-described positive electrode active material for a lithium secondary cell in accordance with the present invention.

[0017] The lithium secondary cell of the present invention comprises a negative electrode composed of a material capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium, a positive electrode, and a liquid electrolyte obtained by dissolving an electrolytic substance in a nonaqueous solvent, with  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ) being used as the active material for the positive electrode.

[0018] A conventional conductive agent, binder, or the like can be added during the production of the positive electrode.

[0019] Examples of materials capable of electrochemically and reversibly absorbing and releasing lithium include lithium metal; lithium alloys; aluminum metal and other metals capable of alloying with lithium; carbonaceous materials such as pyrolytic carbons, coke (pitch coke, needle coke, petroleum coke, and the like), graphite, glassy carbon, baked

organic polymer compounds (materials obtained by baking and carbonizing phenol resins, furan resins, and the like at appropriate temperatures), carbon fibers, and activated carbon; metal oxides such as titanium oxides, tungsten oxides, molybdenum oxides, niobium oxides, and vanadium oxides; metal chalcogenides such as iron sulfide, molybdenum sulfide, and titanium sulfide; and metal nitrides such as lithium iron nitride. Of these, the carbonaceous materials used in conventional lithium ion secondary cells should preferably be used for the positive electrode because these materials do not form lithium dendrites.

[0020] The nonaqueous electrolytes can be the same materials as those used for conventional nonaqueous lithium secondary cells. Examples of nonaqueous solvents considered preferable for nonaqueous electrolytes include propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, 2-methyltetrahydrofuran, 3-methyl-1,3-dioxolane, methyl propionate, methyl butyrate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate. In particular, the following solvents are preferred because of considerations related to voltage stability: propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, and other cyclic carbonates, as well as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, and other chain carbonates. These nonaqueous solvents can be used singly or as combinations of two or more solvents.

[0021]  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , and the like can be used as the electrolytic substances dissolved in nonaqueous solvents. Of these,  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  are particularly preferred.

[0022] The inventive cell is not subject to any particular limitations in terms of cell shape. Cylindrical, angular, coin, button, and other shapes may be used.

[0023] As described above, the lithium secondary cell of the present invention can be obtained using a compound expressed by the compositional formula  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $0 < x \leq 1.0$ ) as the positive electrode active material. This positive electrode active material can be easily obtained on a commercial scale, and because the principal

constituent element is iron, the product is inexpensive and provides excellent economic advantages.

[0024] Another feature is that because the positive electrode active material of a lithium secondary cell obtained using a complex lithium/iron phosphate as the positive electrode active material contains electrochemically and reversibly releasable and absorbable lithium, a lithium ion secondary cell can be obtained by employing a carbonaceous material or the like as the negative electrode without using a dendrite-forming material such as lithium metal. It is therefore possible to obtain a longer cycle life, to accelerate charging, and to reduce the rate of discharge.

[0025]

[Working Examples] The present invention will now be described in further detail through working examples.

[0026] Working Example 1. Synthesis of Positive Electrode Active Material

$\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (where  $x = 1.0$ ) was prepared as a positive electrode active material by mixing ferrous phosphate octahydrate ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), ammonium hydrogen phosphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) in a molar ratio of 2:2:3, and baking the resulting mixture for 20 hours at  $800^\circ\text{C}$  in a nitrogen atmosphere. Fig. 1 shows the powder X-ray (Cu  $K\alpha$  line) diffraction patterns of this compound.

[0027] Fabrication of Positive Electrode The positive electrode active material thus obtained, carbon black (conductive agent), and fluororesin powder (binder) were thoroughly mixed in a mortar in amounts of 80 wt%, 15 wt%, and 5 wt%, respectively; and the resulting mixture was pressure-molded on an aluminum mesh with a diameter of 16 mm, yielding a positive electrode plate.

[0028] Fabrication of Lithium Secondary Cell The coin cell (outside diameter: 20.0 mm, thickness: 2.5 mm) shown in Fig. 2 was fabricated in the following manner.

[0029] A negative electrode 1 stamped from a rolled lithium sheet, and a positive electrode 2 composed of the above-described positive electrode plate were placed, respectively, in a negative electrode cell jar 4 and a positive electrode cell jar 5 with a separator 3 interposed therebetween, and crimped with a sealing gasket 6, yielding a lithium secondary cell. The separator was composed of a polypropylene nonwoven fabric impregnated with a liquid electrolyte obtained by dissolving  $\text{LiPF}_6$  in a ratio of 1 mol/L in a mixed solvent (volume ratio = 1:1) composed of propylene carbonate and dimethyl carbonate.

#### [0030] Working Example 2

A lithium secondary cell was fabricated in the same manner as in Working Example 1 except that the negative electrode 1 was obtained by a method in which carbon (poorly graphitized carbon obtained by baking furfuryl alcohol) and fluoro-resin powder were mixed in a weight ratio of 9:1, and the resulting mixture was pressure-molded into a disk on an SUS mesh with a diameter of 16 mm in accordance with the fabrication procedures adopted for the positive electrode in Working Example 1.

#### [0031] Working Example 3

A lithium secondary cell was fabricated in the same manner as in Working Example 1 except that the negative electrode 1 was obtained by a method in which titanium dioxide powder ( $\text{TiO}_2$ , anatase type), carbon, and fluoro-resin powder were mixed in a weight ratio of 80:15:5, and the resulting mixture was pressure-molded into a disk on an SUS mesh with a diameter of 16 mm in accordance with the fabrication procedures adopted for the positive electrode in Working Example 1.

[0032] Testing of Cell Characteristics The discharge characteristics of the cells obtained in the working examples were measured by performing repeated charging and discharging such that the cells were charged and discharged at a constant current ( $0.5 \text{ mA/cm}^2$ ).

[0033] Fig. 3 shows the charge-discharge characteristics of the cell obtained in Working Example 1. It can be seen in Fig. 3 that the cell of Working Example 1 has a flat

operating voltage in the vicinity of about 3.5–3.0 V, can withstand reversible charging and discharging, and possesses stable cell characteristics.

[0034] Fig. 4 shows the charge-discharge characteristics of the cell obtained in Working Example 2. It can be seen in Fig. 4 that the cell of Working Example 2, in which the positive electrode active material contains electrochemically and reversibly releasable and absorbable lithium, operates as a so-called lithium ion secondary cell despite the use of a lithium-free carbon negative electrode.

[0035] It can also be seen that, compared with the cell of Working Example 1, the cell of Working Example 2 gradually lowers its operating voltage over time, albeit slightly. This is attributed to the fact that poorly graphitized carbon with low crystallinity is used as the negative electrode. Stable discharge characteristics can be expected to be obtained by employing graphite or another highly crystalline carbonaceous material as the negative electrode.

[0036] Fig. 5 shows the charge-discharge characteristics of the cell obtained in Working Example 3. It can be seen in Fig. 5 that the cell of Working Example 3, in which the positive electrode active material contains electrochemically and reversibly releasable and absorbable lithium, operates as a lithium ion secondary cell because of the use of lithium-free titanium dioxide as a negative electrode. In addition, the titanium dioxide used for the negative electrode has an electrode potential of about 1.7 V with respect to lithium metal, allowing the cell of Working Example 3, which was obtained by combining this material with  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , to exhibit a stable operating voltage of about 1.8 V, as can be seen in Fig. 5.

[0037]

[Merits of the Invention] The present invention can yield a lithium secondary cell that has excellent cell characteristics and provides exceptional economic advantages.

[Brief Description of the Figures]

[Figure 1] A powder X-ray diffraction pattern of the positive electrode active material prepared in Working Example 1.

[Figure 2] A cross-sectional view of the lithium secondary cell fabricated according to working examples.

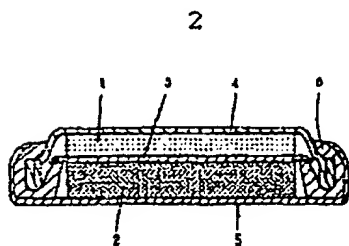
[Figure 3] A charge-discharge characteristic diagram of the lithium secondary cell obtained in Working Example 1.

[Figure 4] A charge-discharge characteristic diagram of the lithium secondary cell obtained in Working Example 2.

[Figure 5] A charge-discharge characteristic diagram of the lithium secondary cell obtained in Working Example 3.

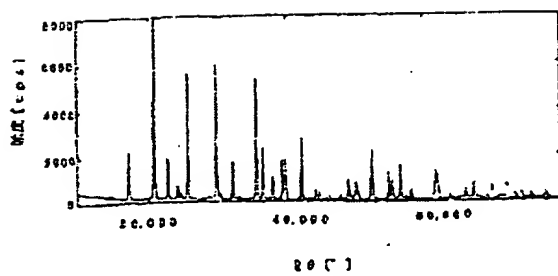
[Key]

1: negative electrode, 2: positive electrode, 3: separator, 4: negative electrode jar, 5: positive electrode jar, 6: sealing gasket

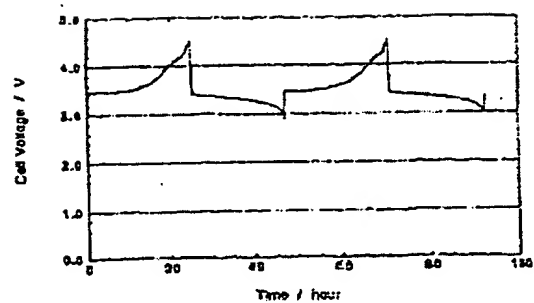




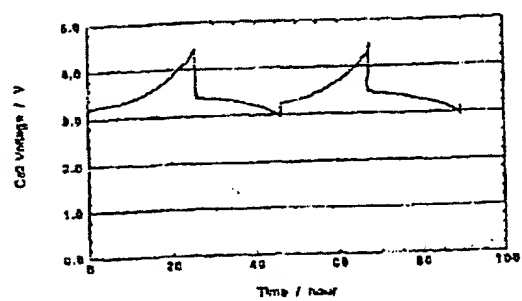
1



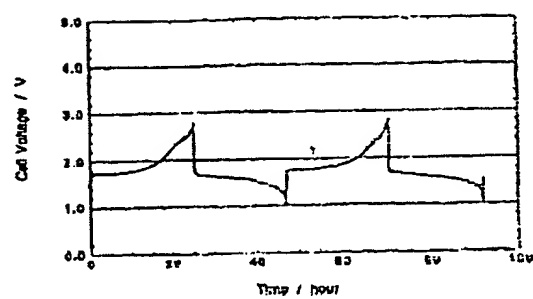
3



4



5



[Key to figure 1: Intensity (cps)]